N° D'ORDRE :
10.

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTE DES SCIENCES DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ

DE BESANÇON

PAR

M. Guido TACCHINI

1re THÈSE. — Sur la séparation des acides gras de l'huile de laurier.
2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 MARS 1920 *devant la Commission d'examen*

BESANÇON
LA SOLIDARITÉ, IMPRIMERIE COOPÉRATIVE
6 et 8, Rue Gambetta, 6 et 8

1920

N° D'ORDRE :

10.

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ

DE BESANÇON

PAR

M. Guido TACCHINI

1re THÈSE. — Sur la séparation des acides gras de l'huile de laurier.
2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 MARS 1920 *devant la Commission d'examen*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BESANÇON

LA SOLIDARITÉ, IMPRIMERIE COOPÉRATIVE

6 et 8, Rue Gambetta, 6 et 8

1920

UNIVERSITÉ DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN

MM. Fournier (O. I.),

DOYENS HONORAIRES

Boutroux (✲, ❀ I.).

Magnin ✲, ❀ I.).

ASSESSEUR

Andrade (❀ I.).

PROFESSEURS

Lebeuf ✲, ❀ I.). Astronomie.

Traynard (❀ A.), Calcul différentiel et intégral. (En congé).

Bachelier, Calcul différentiel et intégral. (Chargé du cours).

Andrade (❀ I.), Mécanique rationnelle et appliquée.

Chaudier (❀ I.), Physique générale.

Boutroux (✲, ❀ I.), Chimie générale.

Tissier (✲, ❀ I.), Chimie appliquée. (En congé.

Martinet, Chimie appliquée. (Chargé du cours).

Fournier (❀ I.), Géologie et Minéralogie.

Charbonnel-Salle (❀ I.), Zoologie.

Parmentier (❀ I.), Botanique générale.

X..., Botanique agricole.

X ..., Chronométrie.

SECRÉTAIRE DE L'UNIVERSITÉ

Suffren (❀ I.).

A

MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A

MES FRÈRES

A

MON ONCLE

A

MA TANTE

Expressions affectueuses.

A

MONSIEUR S. FACHINI

PROFESSEUR AU POLYTECHNIQUE DE MILAN

A

MONSIEUR J.-B. BRUINI

DOCTEUR EN CHIMIE, AU POLYTECHNIQUE DE MILAN

A

MONSIEUR L. BOUTROUX

DOYEN HONORAIRE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

A

MONSIEUR J. MARTINET

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

SUR LA

SÉPARATION DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE LAURIER

INTRODUCTION

La Culture du Laurier en Italie

Parmi les espèces de laurier que l'on trouve en Italie, la plus intéressante pour l'industrie des huiles est le *Laurus nobilis*. Avant la guerre, les produits extraits de ce végétal étaient complètement exportés, spécialement en Autriche et en Allemagne.

Le *Laurus nobilis* existe dans presque toutes les régions de l'Italie ; il est particulièrement abondant dans les endroits où croissent l'olivier et le citronnier. Les plus beaux exemplaires de laurier se trouvent dans les lieux frais en été, abrités en hiver, et où le sol est le plus fertile. C'est ainsi que la côte occidentale du lac de Garde offre un terrain beaucoup plus propice à la culture du laurier que la côte orientale, dont le sol est plus pauvre.

La production de l'huile de laurier n'est pas fixe ; les fluctuations des récoltes annuelles sont conséquences des conditions climatériques. Pour que la cueillette des ruits, d'où l'on extrait l'huile, soit abondante, il faut que la floraison et la fécondation soient favorisées par le beau temps, et en outre que l'été ne soit pas caractérisé par une sécheresse, ou une trop grande abondance de pluie.

L'époque de la cueillette varie selon les régions. Sur les bords du lac de Garde, centre important de la production, la récolte s'effectue dans le mois d'octobre. D'après les renseignements fournis par les producteurs, un arbre donne en moyenne 25 à 30 kilogrammes de fruits.

Extraction de l'Huile

Jusqu'à présent le traitement des graines en vue de l'obtention de l'huile n'est fait industriellement qu'à Gargnano, sur le lac de Garde.

Les graines de laurier sont amassées dans des greniers bien aérés pour éviter la fermentation et traitées en vue de l'extraction de l'huile aussi rapidement que possible. Un commencement de fermentation, qui se traduit par un échauffement sensible de la masse, diminue considérablement de rendement.

L'extraction est conduite de la manière suivante :

Les graines, placées dans de grandes cuves, sont additionnées d'eau. On chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, et on maintient la température constante pendant une dizaine d'heures environ. Chaque cuve contient à peu près 1.600 kilogrammes de graines.

Pendant l'ébullition l'huile se sépare et forme une couche liquide à la surface de l'eau ; on l'enlève à l'aide d'un système à spatules qui la fait tomber dans des cuves en bois très hautes et de faible section. On sépare par décantation de l'eau qui avait été entraînée.

Les cuves dans lesquelles se fait l'ébullition de l'eau sont munies d'agitateurs mécaniques pour brasser le mélange et favoriser la montée de l'huile à la surface.

Les graines, après traitement, sont données comme nourriture aux bestiaux.

Tel est le système employé par la Société du Lac de Garde et Gargnano. Il permet d'avoir une huile pure, mais le rendement n'est guère que de 50 pour cent, car on abandonne toute la matière grasse contenue dans l'intérieur du fruit ; on perd également une grande partie du parfum.

Le rendement des graines en huile aux établissements de la Société du Lac de Garde est de 8 à 9 pour cent.

L'usage principal est la fabrication du savon, savon de bonne qualité, qui produit une forte écume. Le savon à l'huile de laurier a aussi des propriétés antiseptiques, d'après les meilleurs hygiénistes d'Italie. Il a été employé pour les soldats pendant la guerre, comme antiparasitaire, et aussi pour les chevaux. On a fait aussi des essais avec un savon de laurier liquide, essais qui ont donné des résultats satisfaisants.

L'étude des propriétés de ces savons n'est pas finie ; des expériences sont encore en cours dans le laboratoire d'hygiène de l'Ecole supérieure vétérinaire, à Milan.

Nous avons donné ces quelques renseignements sur l'huile de laurier avant de passer à l'exposition de nos recherches personnelles sur l'huile de laurier.

Cette étude nous a été inspirée par le professeur Fachini, du Polytechnique de Milan, à qui je suis heureux d'exprimer ici mon affectueuse reconnaissance.

Ce travail a été commencé et fini au Laboratoire de Chimie des Huiles et des Graisses du Polytechnique. C'est avec recon-

naissance aussi que je saisis l'occasion de remercier le docteur G. B. Bruini, qui nous a accordé des facilités pour mes recherches.

Je prie aussi le docteur G. Dorta, du Polytechnique de Milan, MM. les professeurs Martinet et Zorn, et Mme Martinet, de la Faculté des Sciences de Besançon, d'accepter mes remerciements.

Enfin, je prie M. J. Barlot, étudiant à la Faculté des Sciences de Besançon, de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse gratitude et de ma plus grande reconnaissance pour le service qu'il m'a rendu en s'occupant de la rédaction et de l'impression de mon travail.

Je n'oublierai jamais la cordialité avec laquelle on m'a reçu à l'Université de Besançon.

Constantes Physiques et Chimiques relatives a l'Huile de Laurier

Voici le rendement en huile, extraite par l'éther sulfurique, des graines de *Laurus nobilis*, dans les principales régions de l'Italie :

	Rendement sur les graines sèches
Graines de Gargnano	23,10 %
— Valtellina	24,70 %
— Empoli	23 %
— Rome	23,2 %
— Naples	17,4 %

Les graines fraîches contiennent environ 30 % d'eau. Une détermination faite sur des graines fraîches de Gargnano nous a donné :

Eau	30 %
Huile	16,17 %

Pour faire l'analyse complète des graines de laurier, nous avons d'abord séparé deux parties distinctes :

l'écorce et la pulpe, soit.....	28 %
la graine proprement dite, soit.....	72 %

L'analyse quantitative de l'écorce et de la pulpe nous a donné les résultats suivants :

Eau	27 %
Huile	23,15 %
Protéine brute	7 %
Cellulose	20 %
Cendres	3,3 %
Anhydride phosphorique des cendres	10,43 %
Substances non azotées.....	10 %

L'analyse quantitative de la graine proprement dite a donné les résultats suivants :

Eau	32 %
Huile	12,90 %
Protéine brute	5,40 %
Cellulose	7,25 %
Cendres	0,95 %
Anhydride phosphorique dans les cendres	17,35 %
Substances sans azote.....	42 %

Analyse de l'huile contenue dans l'écorce et la pulpe :

Poids spécifique à 15°	0,9284
Nombre de saponification	188
Indice d'iode	80
Nombre de Hehner (1)	95,8 %
Indice de réfraction	1,4350
Acidité	9 %
Nombre de Reichert-Meissl (acides gras volatils (2)	1,2
Point de fusion	33°
Point de solidification	23°
Non saponifiable	0,65 %

Analyse particulière des acides gras de l'huile contenue dans l'écorce et dans la pulpe :

Nombre de saponification	198
Indice d'iode	88

Analyse de l'huile contenue dans la graine proprement dite :

Poids spécifique à 15°	0,9298
Nombre de saponification	219
Indice d'iode	75
Nombre de Hehner	93
Indice de réfraction	1,4290
Acidité	6,5 %
Nombre de Reichert-Meissl	1,05
Point de fusion	34°1
Point de solidification	24°6
Non saponifiable	0,83 %

Analyse particulière des acides gras de l'huile contenue dans la graine proprement dite :

Nombre de saponification	215
Indice d'iode	83

Nous avons aussi déterminé les constantes physiques et chimiques de l'huile de laurier entière que l'on trouve dans le commerce :

Poids spécifique à 15°	0,9265
Indice de réfraction	1,4710
Acidité	11 %
Nombre de saponification	205
Nombre de Reichert-Meissl	1,03

(1) Tortelli, *Nuova Encicl. di Chimica*, p. 630.
(2) Zeitschr. *für analyt. Chemie*, 18-68.

Nombre de Hehner	94
Indice d'iode	80
Non saponifiable	0,86 %
Point de fusion	34°
Point de solidification	22°9

Des essais de rigidité électrique avec une tension alternative de fréquence 42 ont donné un résultat insignifiant.

Les indices de réfraction ont été mesurés avec un réfractomètre Zeiss-Wollny ; les indices d'iode ont été obtenus par la méthode de Hübl.

Nous n'avons pas fait d'expérience sur la viscosité, c'était sans intérêt pour nous ; pour la même raison, nous n'avons pas déterminé exactement le point d'inflammabilité.

CHAPITRE I

Ce qui suit vise à la recherche des meilleurs procédés de séparation des acides gras contenus dans l'huile de laurier. Cette séparation présente des difficultés parce que les acides gras solides n'existent qu'en petite quantité, et, en second lieu, parce qu'ils sont constitués en majeure partie par :

l'acide laurique (C_{11} H_{23} CO_2 H) et par

l'acide myristique (C_{13} H_{27} CO_2 H)

qui ont des poids moléculaires très voisins de celui de l'acide oléique (C_{17} H_{33} CO_2 H) avec lequel ils sont mélangés.

Méthodes employées pour la Séparation des Acides gras solides et des Acides gras liquides

La séparation des acides gras comporte deux phases bien distinctes :

1° Séparation des acides gras solides d'avec les liquides ;

2° Séparation des acides gras solides.

Beaucoup de méthodes ont été employées pour faire la première opération. Toutes sont basées sur la propriété que possèdent certains dissolvants de dissoudre les sels des acides gras liquides, alors qu'ils précipitent les sels des acides gras solides.

La seconde opération est la plus importante et constitue la majeure partie de notre travail ; nous avons étudié cette séparation au point de vue qualitatif et aussi au point de vue quantitatif.

1° Méthode aux Sels de plomb [1]

Parmi les procédés qui méritent d'attirer l'attention, il y a lieu de distinguer d'abord celui de Warentrapp. Il est basé sur la transformation des acides gras solides et liquides en sels de plomb, et sur le fait que l'éther éthylique dissout seulement les sels des acides gras liquides.

Mais cette séparation n'est pas absolument quantitative ; cela tient à diverses causes. En premier lieu, à la solubilité dans l'éther éthylique des sels de plomb des acides gras solides en présence d'une quantité appréciable d'acides gras liquides ; en

(1) S. Fachini, volume 1, *I Grassi e le Cere*, p. 559.

second lieu (suivant l'opinion de Partheil et Ferié) à la formation de sels de plomb mixtes, c'est-à-dire contenant à la fois des radicaux d'acides gras solides et des radicaux d'acides gras liquides.

Le procédé des sels de plomb n'est pas applicable si nous nous trouvons en présence d'un mélange contenant de grandes quantités d'acides gras volatils et solubles dans l'eau, et dont les savons de plomb sont facilement solubles dans l'éther éthylique.

C'est aussi le cas d'un mélange contenant de l'acide Erucique (huile de colza) et de l'acide Isoolique, dont les sels de plomb se dissolvent difficilement dans l'éther et que l'on rencontre par conséquent dans les acides gras solides.

Modification de Wallenstein et Finck (1)

Wallenstein et Finck ont cherché à éviter l'oxydation des acides gras en exécutant l'extraction des sels de plomb à l'abri du contact de l'air. Cette modification constitue une réelle amélioration que l'on peut démontrer par le fait que les acides gras liquides obtenus par ce procédé donnent des indices d'iode très élevés, et sont presque incolores, comparativement aux acides gras liquides obtenus par d'autres procédés et qui sont généralement plus ou moins colorés, en proportion du degré d'oxydation.

La filtration de la dissolution éthérée est quelque fois si lente qu'une légère oxydation devient inévitable, en ce qui concerne les acides gras qui ne sont pas saturés.

Fernesteiner a cherché à éliminer l'inconvénient de l'oxydation en employant comme dissolvant du benzène au lieu d'éther éthylique (2). Il déclare que les résultats obtenus avec sa méthode sont très concluants ; ses expériences accuseraient 1,3 % d'acides liquides en moins, tandis que le contenu en acides gras solides surpasserait de 1,65 % le contenu réel. Lewkowitsch, au contraire, a rencontré dans quelques cas des pertes de 9 à 10 %.

Les acides gras liquides obtenus par ce procédé présenteraient des indices d'iode inférieurs de 10 à 15 % à ceux obtenus par la méthode modifiée de Wallenstein.

---

(1) *Chem. Zeitung*, 1894, p. 1190.

(2) *Bolletino Chimico-Farmaceutico*, fas. 7, année 1910.

Modification de Tortelli et Ruggeri (1)

Il y a lieu de mentionner les modifications suivantes, indiquées par ces deux auteurs et qui fixent :

1° La quantité exacte d'éther à utiliser pour les diverses opérations ;

2° La quantité d'eau à employer pour les lavages ;

3° La température où doit s'effectuer la formation des sels de plomb ;

4° Les soins à apporter pour éviter aux sels de plomb des acides gras le contact de l'air.

Les résultats obtenus en observant scrupuleusement les indications de Tortelli sont constants, et donnent à l'analyse les indices d'iode les plus élevés obtenus jusqu'à ce jour.

Modification de Wagner et Klément (2)

Wagner et Klément, à la suite d'une étude sur l'huile de coton, en combinant les méthodes Tortelli-Ruggeri et Fahrion, ont obtenu une amélioration notable.

Ils emploient de l'eau chargée d'acide carbonique pour le lavage, ce qui évite une oxydation, d'ailleurs faible. Mais l'intention des auteurs n'apparaît pas clairement quand ils opèrent la transformation des acides gras extraits des sels de plomb en savons sodiques.

Wagner et Klément, en substituant l'éther de pétrole à l'éther éthylique, ont peut-être cherché à diminuer la solubilité des acides gras oxydés ; en réalité ceux-ci, en présence d'acides gras non oxydés, sont un peu solubles dans l'éther de pétrole.

Une cause d'imprécision vient aussi du fait que les auteurs n'ont pas indiqué à quelle température la solution doit être refroidie. Or il est démontré, comme l'ont fait judicieusement observer Tortelli et Ruggeri, qu'une des principales causes d'erreurs des diverses méthodes tient à ce que le traitement des sels de plomb n'est pas effectué à température fixe.

Nous en déduisons que le procédé Tortelli-Ruggeri est le meilleur.

Voici les résultats obtenus sur les acides gras de l'huile de laurier par le procédé Warentrapp non modifié :

Acides gras liquides	85 %
Acides gras solides	15 %
Indice d'iode des acides gras liquides.	83
Indice d'iode des acides gras solides..	4

(1) Guareschi, *Nuova Enciel. di Chim.*, p. 670.

(2) *Zeitschrift für unter d. Chem.* 1908-16, p. 149-150 et *Chem. Zeitung* 1906, p. 267 ; 1907, p. 531-538.

Cependant on constate qu'une petite quantité d'acides solides passe en solution avec les acides gras liquides. Nous avons eu confirmation de ce fait dans une expérience exécutée avec des produits purs, constituant un mélange d'acides laurique, myristique, palmitique, stéarique et oléique.

Nous avons séparé l'acide liquide, c'est-à-dire l'acide oléique, par le procédé des sels de plomb, et nous avons obtenu un indice d'iode de 80, alors que le même acide oléique pur a donné directement un indice de 89.

D'où il résulte, qu'en présence d'acide laurique le procédé Warentrapp lui-même n'est pas très exact ; l'acide oléique obtenu ainsi est légèrement épaissi par suite de la présence de faibles quantités d'acides solides.

Les sels de plomb des acides gras solides subissent ensuite un traitement analogue ; on détermine ensuite le point de fusion du produit obtenu.

Nous examinerons rapidement les différentes méthodes de transformation des acides gras solides et liquides en sels de séparation, dont quelques-unes ont servi à l'élaboration de ce travail.

Nous parlerons de la séparation des acides de l'huile de laurier ; cette huile est constituée par un mélange où nous trouvons les acides laurique et myristique difficilement séparables de l'acide oléique. Pour terminer, nous parlerons de notre méthode aux sels de lithium concernant autant la séparation des acides liquides que celle des solides.

2° Méthode à l'Acétone [1]

Ce procédé est applicable *a priori* aux acides gras de l'huile de laurier ; mais la méthode des auteurs Fachini et Dorta est exacte seulement quand le mélange ne contient pas d'acides gras de poids moléculaire inférieur à celui de l'acide palmitique.

Nous avons obtenu les résultats suivants sur les acides gras de laurier.

Nous avons opéré d'abord à la température de 15 degrés en dissolvant dans l'acétone 10 grammes d'acides gras ; nous avons saponifié par la potasse et obtenu immédiatement un précipité volumineux des sels de potasse correspondants. Nous avons réchauffé jusqu'à dissolution complète, puis refroidi de nouveau à 15 degrés ; le précipité était encore abondant, nous avons

(1) G. Dorta, S. Fachini, Esbatto, *Gazzetta Chimica italiana* 1910.

filtré et lavé sur le filtre toujours avec l'acétone, à 15 degrés, pour éliminer complètement les acides gras liquides.

Du précipité recueilli sur le filtre, nous avons séparé les acides gras, qui, pesés, nous ont donné un pourcentage de 60 %. Ne tenant pas compte des pertes inévitables pendant les opérations, nous avions admis 40 % environ pour les acides liquides. Or ceci n'est pas vérifié par l'expérience ; les acides gras précipités étaient constitués pour la plus grande partie par des liquides avec une certaine quantité de solides.

Une autre expérience faite à 0 degré a donné aussi un résultat négatif. Les acides extraits du précipité correspondaient à une proportion de 70 % ; en réalité, ils étaient constitués par un mélange d'acides liquides et solides. Dans les deux épreuves nous avons opéré en suivant exactement les indications des auteurs ; nous concluons à l'exclusion de ce procédé pour la séparation des acides de l'huile de laurier.

3° Méthode aux Sels d'ammonium (1)

L'auteur parle seulement de la séparation des acides oléique, palmitique et stéarique.

La méthode peut donc ne pas être applicable au cas qui nous intéresse ; néanmoins nous avons fait des expériences dont nous donnerons les résultats.

Le principe de la méthode est la différence de solubilité dans l'alcool absolu des oléate, palmitate et stéarate d'ammonium.

On fait passer un courant de gaz ammoniac dans la dissolution éthérée des acides gras ; par évaporation on obtient le mélange des sels d'ammonium.

Nous avons opéré ainsi sur l'huile de laurier ; la saponification s'effectue lentement et la température s'abaisse rapidement par suite de l'évaporation de l'éther ; en même temps la dissolution se trouble par suite de la précipitation des sels d'ammonium.

En chauffant la dissolution elle redevient limpide, et quand l'éther est complètement expulsé, il reste une pâte de savon, qui avec l'alcool absolu passe presque complètement en dissolution.

Nous n'avons jamais pu séparer les sels d'ammonium par ce procédé.

Malgré d'autres essais faits par cette méthode, nous n'avons jamais eu de résultats exacts ; l'insolubilité des sels d'ammonium des acides gras solides dans l'alcool absolu n'est pas un

(1) Pietro Falciola, *Gazzetta Chimica italiana.*

fait certain lorsque, et c'est précisément le cas de l'huile de laurier, les acides gras solides existent en faible quantité.

Nous estimons possible l'application de ce procédé, mais seulement lorsque les acides gras solides sont en grande quantité ; dans ce cas on a un précipité volumineux, facile à recueillir, que l'on peut laver à l'alcool sans que la déperdition entraîne une erreur considérable.

Dans une expérience, qui nous a semblé la meilleure, nous avons obtenu le résultat suivant :

Acides gras liquides	80 %
Acides gras solides	20 %

Naturellement les acides gras solides contiennent encore des liquides avec un indice d'iode élevé.

4° Méthode aux Sels de zinc [1]

Cette méthode pour la séparation des acides gras solides des liquides, indiquée par Sear et appliquée par Halphen et Kishoff, est basée sur la solubilité des sels de zinc des acides gras liquides dans le sulfure de carbone. Elle n'a pas trouvé d'applications pratiques.

5° Méthode de Twitcell [2]

Cette méthode, proposée par Twitcell, est basée sur la façon dont se comportent les deux groupes d'acides, vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré.

Alors que les acides gras saturés ne sont pas attaqués à une certaine température par l'acide sulfurique concentré, les acides gras non saturés réagissent en donnant des produits d'addition qui ne sont pas encore bien définis, et qui ont la propriété d'être complètement insolubles dans l'éther de pétrole.

Nous avons des expériences qui nous ont donné des résultats inexacts ; pour cette raison nous n'avons pas poursuivi ces essais.

6° Méthode à l'Ether de pétrole [3]

Elle est basée sur l'insolubilité des acides gras solides dans l'éther de pétrole, à la température de 40-50 degrés au-dessous de zéro, température que l'on peut obtenir avec un mélange de neige carbonique et d'alcool. Les auteurs prétendent que ce

(1) *Journal Pharm. Chim.*, tome XXX, p. 241.
(2) *Giornale Industria Saponiera*, année 1909-12, p. 210.
(3) *Industria Chimica*, année 1910, nos 6 et 7.

procédé permet d'obtenir la précipitation totale des acides stéarique, palmitique et myristique ; l'acide laurique seul reste partiellement en dissolution.

Nous n'avons pas appliqué ce procédé à notre étude, à cause de la difficulté que présente l'opération, exigeant une basse température difficile à obtenir.

7° Méthode aux Sels de lithium (1)

Partheil et Ferié ont étudié une méthode de séparation des acides gras solides, basée sur la différence de solubilité du palmitate et du stéarate de lithium par rapport à l'oléate correspondant, vis-à-vis de l'alcool.

Ce procédé concernant exclusivement la séparation du palmitate et du stéarate n'est pas applicable à l'huile de laurier, par suite de la présence des acides myristique et laurique.

Critiques des Méthodes précédentes

Il résulte de ce qui précède que la méthode de séparation la meilleure est celle qui adopte le procédé des sels de plomb ; c'est en effet la plus employée à l'heure actuelle.

Nous l'avons appliquée pour préparer une assez grande quantité d'acides gras solides à partir de l'huile de laurier, sur lesquels nous avons effectué le fractionnement des divers constituants.

Quoique le travail ait été long à cause de la faible quantité d'acides solides existant dans l'huile de laurier, nous avons réussi à préparer par cette méthode, des acides gras assez purs pour d'autres recherches.

La méthode exige un travail long, une forte consommation d'éther, et ne permet pas, d'après de récentes investigations, une séparation parfaite.

Heintz a proposé la précipitation fractionnée en dissolution alcoolique avec de l'acétate de magnésium et de l'acétate de baryum ou de plomb (2) ; mais aucune de ces méthodes ne peut résister à une critique serrée et n'a reçu d'applications pratiques.

D'après ce que nous avons exposé, on voit l'importance du problème, qui n'a pas encore reçu de solution entièrement satisfaisante ; en outre les méthodes de séparation des acides gras solides et liquides ont l'inconvénient commun d'exiger une manipulation extrêmement longue et délicate.

---

(1) *Arch. Pharm.* 1904, p. 545.
(2) *Industria Saponiera*, année 1910-12.

Pour ce qui est de la méthode à l'acétone, nous croyons qu'il faut se conformer uniquement aux notes des auteurs et retenir le cas de l'huile de laurier comme particulier ; la méthode reste alors exacte en général ; nous-mêmes l'avons d'ailleurs appliquée à des recherches sur les acides gras de l'huile d'arachides et les résultats obtenus ont été satisfaisants ; mais dans l'huile d'arachides, les acides gras solides constitués par les acides palmitique, stéarique et arachique sont de poids moléculaire élevé et, par conséquent, facilement séparables.

Nous n'avons pas appliqué les autres méthodes, jugeant cela inutile, du fait que ces procédés ne peuvent recevoir d'applications que lorsque le groupe des acides gras solides à séparer ne contient pas d'acide gras de poids moléculaire inférieur à celui de l'acide palmitique. La possibilité de séparation des acides laurique et myristique est donc exclue.

Nous pouvons alors passer à la partie réellement expérimentale de notre travail, c'est-à-dire à l'exposition de tous les résultats nouveaux que nous avons obtenus.

CHAPITRE II

Nous nous sommes d'abord occupés de la séparation des acides gras solides d'avec les acides gras liquides, puis de la séparation des acides solides entre eux.

Le point de départ de la méthode que nous avons employée est la façon dont se comportent les sels de lithium avec l'eau et l'alcool.

On peut consulter sur cette question les mémoires de Partheil et Ferié dans les Archives de Pharmacie (1). Ces auteurs indiquent que les acides stéarique et palmitique sont entièrement précipités par une solution alcoolique à 50 %, alors que les acides myristique et laurique ne le sont que partiellement.

Nos recherches se sont appuyées sur la manière dont se comporte le laurinate de lithium avec l'eau. Ce sel est soluble dans l'eau pure, à la température de 100 degrés, et il reste en dissolution tant que la température reste supérieure à 80 degrés.

Nous avons préparé de l'oléate de lithium pur et nous avons trouvé que celui-ci se dissolvait parfaitement dans l'eau à la température de 70-75 degrés, rendant ainsi évidente une différence de solubilité considérable pour une faible différence de température. Ayant préparé aussi du myristate, du stéarate et du palmitate de lithium purs, nous avons observé que seul le myristrate se dissolvait en très petite quantité dans l'eau bouillante, alors que le palmitate et le stéarate n'étaient pas solubles.

Une fois ce résultat acquis, nous avons essayé un procédé de séparation de l'oléate de lithium, lorsque ce sel se trouve mélangé en solution aqueuse avec les sels de lithium des acides stéarique, palmitique, myristique et laurique. Nous avons tenté de séparer l'oléate par filtration, les sels des autres acides gras restant seuls sur le filtre.

Mais nos premières expériences, exécutées à la température de 70-75 degrés ne nous ont pas permis d'obtenir une bonne séparation, parce que de petites quantités d'acides gras solides passaient en dissolution ; la solubilité du stéarate et du palmitate n'est pas absolument nulle à cette température.

Nous avons poursuivi nos expériences, abaissant chaque fois la température de filtration. Sur les deux groupes d'acides gras obtenus dans chaque essai, nous avons déterminé le point de fusion pour les acides solides et l'indice d'iode pour l'acide oléique. Nous avons pu ainsi déterminer la température conve-

(1) Année 1913, 241, p. 545.

nant le mieux pour obtenir une séparation aussi parfaite que possible ; nous sommes ainsi arrivés à la température de 25 degrés au-dessus de zéro, pour laquelle nous avons pu obtenir un filtrat d'oléate de lithium pur, d'où nous avons obtenu un acide oléique d'indice d'iode égal à 88. Le résultat satisfaisant ainsi obtenu permet donc l'élimination totale des acides solides ; mais, à 25 degrés, si nous sommes certains qu'aucun des acides solides (stéarique, palmitique, myristique, laurique) ne passe en solution, par contre une partie de l'oléate de lithium se retrouve avec les solides sur le filtre.

La séparation ainsi obtenue est seulement qualitative, mais ce qui est surtout intéressant, c'est de rechercher parmi les filtrats, soit en déterminant l'indice d'iode, soit en déterminant des constants physiques et chimiques, la présence d'acides gras liquides tels que les acides oléique, linoléique ou linolénique.

Le précipité restant sur le filtre est traité par l'eau chaude et soumis à une nouvelle filtration ; de cette manière tout l'oléate passe en solution. On lave sur le filtre plusieurs fois à l'eau chaude et on a ainsi les acides gras solides complètement exempts des liquides ; on peut alors déterminer les constantes physiques et chimiques des solides, et séparer les composants, ou seulement les identifier.

Ce procédé nous aurait donc amené au but, opinion que confirment les résultats obtenus par des expériences pratiques sur différentes huiles et graisses.

La méthode est assez rapide et n'exige pas de basses températures, pour lesquelles il faut employer des installations délicates de laboratoire. En outre, le seul dissolvant nécessaire est l'eau distillée ; c'est pourquoi nous nous sommes arrêtés à cette façon d'opérer.

La méthode de Warentrapp, qui est la plus exacte, a reçu de grandes critiques, car la longue opération exposait les acides gras à une inévitable oxydation, faussant ainsi les résultats de la mesure de l'indice d'iode. Au contraire, notre procédé aux sels de lithium ne demande qu'une brève exposition à l'air, ce qui ne peut occasionner qu'une faible oxydation.

Détails expérimentaux

Le détail opératoire est le suivant :

On saponifie comme d'ordinaire, dans une capsule de porcelaine 5 à 6 grammes de la substance à examiner qui est, dans ce cas, l'huile de laurier entière ; on emploie pour cela de la potasse dissoute dans un mélange d'eau et d'alcool. La solution de savon ainsi obtenue est mise dans un décanteur pour séparer les acides gras entiers.

Cette première opération est d'ailleurs commune à toutes les méthodes.

On traite ensuite 3 à 4 grammes des acides gras obtenus par de la potasse aqueuse (on peut faire cette opération dans un vase d'Erlenmayer) et à la dissolution savonneuse obtenue on ajoute de l'acide acétique dilué pour neutraliser l'excès d'alcali, en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

On chauffe, et, en agitant, on ajoute une dissolution à 20 pour cent d'acétate de lithium. On voit précipiter les acides gras liquides et solides sous forme de sels de lithium. Le précipité blanc, floconneux et léger est d'aspect semblable à l'hydrate d'aluminium.

La réaction est la suivante :

$$\begin{array}{llll} C_{17}H_{33}COOK & CH_3COOLi & C_{17}H_{33}COOLi & CH_3COOK \\ C_{15}H_{31}COOK + & CH_3COOLi = & C_{15}H_{31}COOLi + & CH_3COOK \\ C_{17}H_{35}COOK & CH_3COOLi & C_{17}H_{35}COOLi & CH_3COOK \end{array}$$

On chauffe encore, puis on laisse reposer de manière à avoir, par refroidissement, une précipitation complète. On met ensuite un entonnoir de verre dans un entonnoir à filtration chaude afin de pouvoir obtenir une température constante de 25 degrés, dans le cas où la température ambiante serait plus basse. On chauffe la solution jusqu'à la température de 75 degrés, puis on laisse refroidir. On filtre en ayant soin de mettre un thermomètre dans le filtre pour connaître à chaque instant la température.

Le filtrat, limpide au début, se trouble car l'oléate de lithium précipite. On met le tout dans un décanteur pour séparer, avec l'acide sulfurique dilué, les acides liquides. On agite avec de l'éther, on filtre, et on distille l'éther ; on sèche à l'étuve par un courant de CO_2, afin d'éviter toute possibilité d'oxydation, et on détermine l'indice d'iode.

Sur le filtre restent les sels des acides gras solides avec un peu d'oléate de lithium ; on met alors le tout dans un verre d'environ 500 centimètres cubes, on ajoute de l'eau et on chauffe à l'ébullition. On filtre ensuite et toujours avec un entonnoir à filtration chaude, en conservant la température aussi voisine que possible de 75 degrés, ce qu'on obtient assez facilement en couvrant l'entonnoir avec un verre de montre pendant le filtrage. On lave encore le précipité avec de l'eau chaude de manière à éliminer les dernières traces d'oléate.

On porte enfin tout le précipité resté sur le filtre dans un décanteur, et on opère comme il est dit plus haut pour les acides liquides.

On détermine le point de fusion sur l'ensemble des acides

gras solides ainsi que le poids moléculaire moyen, et on fait le fractionnement ainsi que nous l'expliquerons ci-après.

Voici les résultats obtenus sur un mélange fait par nous, avec des produits purs, de la maison Kahlbaum. Composants : acides oléique, laurique, myristique, palmitique et stéarique.

Ayant préparé les sels de lithium, filtré à 25 degrés, nous avons trouvé un indice d'iode égal à 82 pour les acides liquides, et un nombre insignifiant pour les solides.

Nous avons aussi appliqué ce procédé à l'huile d'olive pour en extraire les acides gras liquides ; nous avons obtenu un indice d'iode de 89. Les mêmes acides gras liquides extraits par la méthode aux sels de plomb ont donné un indice de 90.

Pour le suif, nous avons obtenu 85 pour les liquides et 4 pour les acides solides, toujours en filtrant à 25 degrés.

Enfin la séparation des acides gras de l'huile de laurier nous a donné 87 d'iode pour les liquides, et un nombre négligeable pour les solides.

Les résultats sont donc satisfaisants, mais pas rigoureusement quantitatifs.

Séparation des divers acides solides

Première Phase

Nous avons cherché un procédé pour séparer les divers acides solides en étudiant comment se comportent leurs sels de lithium vis-à-vis de l'eau et de l'alcool. Particulièrement, nous avons essayé de séparer les deux acides laurique et myristique, des acides palmitique et stéarique.

Nous avons déjà indiqué que le laurinate de lithium est soluble dans l'eau, à 100 degrés, alors que les autres sels sont insolubles. Nous avons aussi montré que le myristate de lithium est soluble dans l'alcool à 50 pour cent, tandis que le palmitate et le stéarate sont insolubles.

La séparation n'est pas rigoureusement exacte, surtout pour les acides laurique et myristique, car ceux-ci ont des poids moléculaires et des points de fusion très voisins. En fait, l'acide myristique est un peu soluble dans l'eau.

Il est donc probable que la séparation de ces acides gras sera encore imparfaite pendant longtemps, du fait des propriétés peu différentes qu'ils possèdent.

Nous avons opéré la séparation des acides solides de la façon suivante :

On salifie les acides gras solides par la potasse alcoolique ; on neutralise exactement la solution savonneuse avec l'acide acétique, on ajoute une dissolution à 20 pour cent d'acétate de lithium, on chauffe, et on laisse reposer

On dilue le précipité dans 400 centimètres cubes d'eau, on chauffe à l'ébullition et on laisse ainsi bouillir un quart d'heure environ ; puis on filtre dans un entonnoir à filtration chaude ; le liquide passe limpide, puis le laurinate de lithium précipite par refroidissement.

Quand tout est sur le filtre, on lave à l'eau bouillante pour entraîner le reste du laurinate. On doit faire le lavage jusqu'à ce que le liquide qui filtre reste limpide, même lorsque la température s'abaisse, indice qu'aucune quantité de laurinate de lithium ne passe dans la dissolution.

Si on a beaucoup de laurinate, le lavage est laborieux, mais il doit être continué jusqu'à complète certitude.

Le filtrat est mis dans un décanteur et on sépare les acides gras.

On détermine le point de fusion ; pour l'acide laurique il est de 43,6 degrés. Le poids moléculaire moyen donne un renseignement plus sûr ; c'est 200 pour l'acide laurique.

Les points de fusion se déterminent par la méthode Crossley et Le Sueur, méthode devenue officielle pour toutes les graisses (1).

On introduit dans un petit tube de verre capillaire, de 0,75 millimètres au plus de diamètre, ouvert aux deux extrémités, une petite quantité du corps gras étudié. Le petit tube est fixé à un thermomètre par de petits anneaux en caoutchouc. On met le tout dans l'eau ; on chauffe lentement, et on prend comme point de fusion la température marquée par le thermomètre quand le corps est conmplètement fondu.

Le précipité restant est traité par environ 300 centimètres cubes d'alcool à 50 % afin d'avoir environ 10 centimètres cubes de liquide par gramme de précipité. On chauffe au bain-marie pour dissoudre à peu près complètement le précipité ; on agite sans interruption et l'on élève la température jusqu'à l'ébullition.

On laisse reposer ; le palmitate et le stéarate précipitent, tandis que le myristate reste dissous.

On filtre et on lave encore avec de l'alcool à 50 %, chauffé à 70-80 degrés pour porter en solution les dernières traces de myristate.

Si le liquide qui filtre ne contient plus de myristate, le fait d'y ajouter de l'eau ne doit pas le troubler. On peut, à ce moment-là, suspendre le lavage avec la solution alcoolique.

On sépare, dans le filtrat, l'acide gras, et on le caractérise,

(1) *Journ. Soc. Chim. Ind.* 1898, 988.

comme pour l'acide laurique. Le point de fusion est 53,8 degrés, le poids moléculaire 228.

Deuxième Phase

La séparation du stéarate et du palmitate, restés sur le filtre est difficile. Une vraie détermination quantitative n'est pas possible ; mais, ayant acquis la certitude que le précipité est constitué uniquement de stéarate et de palmitate, puis ayant extrait les acides gras de ces sels, la détermination du point de fusion du mélange et du poids moléculaire moyen, permet de s'approcher de la composition réelle avec une certaine exactitude.

En effet : soit m le poids moléculaire moyen mesuré expérimentalement ; soient, d'autre part, m_1 et m_2 les poids moléculaires connus des acides, par exemple m_1 pour l'acide stéarique et m_2 pour l'acide palmitique. Si x et y désignent les pourcentages de chacun des acides dans le mélange, on a évidemment les deux relations suivantes :

$$x + y = 100 \text{ et } \frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} = \frac{100}{m}$$

d'où l'on tire les valeurs de x et de y

$$x = 100\,\frac{m_1\,(m - m_2)}{m\,(m_1 - m_2)} \qquad y = 100\,\frac{m_2\,(m_1 - m)}{m\,(m_1 - m_2)}$$

On peut contrôler ainsi les renseignements donnés par le point de fusion du mélange (1).

Nous avons essayé la séparation expérimentale en traitant le mélange des sels par l'alcool absolu, mais sans résultats ; nous obtenions toujours un mélange en parties égales de palmitate et de stéarate. Nous avons fait aussi varier la température, mais toujours sans résultats. Nous avons fini par conclure que la séparation était presque impossible et avons abandonné les essais dans ce sens.

Lewkowitsch mentionne les importantes communications de Mishell et Danis, relatives à la séparation des acides stéarique et palmitique dans l'alcool pur. Les auteurs préconisent la dissolution dans l'alcool, de poids spécifique 0,911. Par refroidissement à 0 degrés, l'acide stéarique seul se précipite, alors que l'acide palmitique reste en dissolution.

Nous avons répété ces expériences avec des produits purs, sans obtenir de bons résultats ; d'ailleurs les auteurs avouent que leur méthode n'est pas très exacte.

(1) Table 5, de Heintz et Hehner, *Chimie technologique*, de Lewkowitsch.

Les traités de chimie ne donnent pas d'autres méthodes de séparation, et il n'y a pas de notes particulières d'auteurs à ce sujet : on peut donc considérer le problème comme irrésolu.

Résultats expérimentaux

Nous avons fait des épreuves de séparation par la méthode aux sels de lithium avec des produits purs mélangés. Dans une expérience le mélange était ainsi constitué :

Acide laurique	0,3762 g
Acide myristique	0,3562 g
Acide Palmitique	0,2900 g
Acide stéarique	0,5842 g

Nous avons trouvé :

Acide laurique	0,3400 g	Point de fusion	42°
Acide myristique	0,3324 g	—	— 54°
Acide palmitique	0,2742 g	—	— 63°
Acide stéarique	0,5990 g	—	— 68°

Les résultats sont pratiquement satisfaisants car une séparation exacte et réellement quantitative semble bien difficile.

En confirmation de nos expériences nous avons effectué la séparation des acides gras solides de l'huile de laurier, préparés par le procédé aux sels de plomb, et, pour plus de certitude nous avons fait deux expériences de séparation. Les résultats ont été les suivants :

Première expérience :

A. laurique	40 %	Point de fusion	40°
A. myristique	16 %	—	— 53°
A. palmitique	20 %	En mélange ; résultat obtenu avec le poids moléculaire moyen.	
A. stéarique	20 %		
Pertes	4 %		

Cette expérience ne fut pas absolument exacte, parce que dans les acides gras solides, il y avait encore un peu d'acides gras liquides.

Seconde expérience :

A. laurique	42 %	Point de fusion	41°
A. myristique	18 %	—	— 53°
A. palmitique	23 %	Poids moléculaire moyen = 265.	
A. stéarique	14 %		
Pertes	3 %		

La composition dans les deux expériences a été sensiblement constante.

La proportion d'acides gras liquides et solides dans l'huile de laurier est donc :

Acides gras liquides	85 %
Acides gras solides	15 %

D'après l'indice d'iode des acides gras liquides, il résulte que ceux-ci sont constitués presque totalement d'acide oléique ; la composition complète de l'huile de laurier s'établit donc ainsi qu'il suit :

A. oléique (C_{18} H_{34} O_2)	85 %
A. laurique (C_{12} H_{24} O_2)	6,3 %
A. myristique (C_{14} H_{28} O_2)	2,7 %
A. palmitique (C_{16} H_{32} O_2)	3,45 %
A. stéarique (C_{18} H_{36} O_2)	2,10 %

Ces résultats concernent l'analyse quantitative ; les réactions qualitatives sont aussi importantes.

Remarques

Les remarques suivantes sont intéressantes à signaler :

1° Quand on a un mélange de sels de lithium d'acides gras solides et liquides, avec des acides de poids moléculaire inférieur à celui du palmitique, et si la dissolution aqueuse est parfaitement limpide à 75 degrés, on peut affirmer que les acides gras solides existent dans une proportion inférieure à 30 %. Nous avons, plusieurs fois, vérifié ce fait.

2° De même si la solution aqueuse, à 50 degrés, est parfaitement limpide, l'acide gras solide présent est, ou le laurique, ou le capronique. Bien que le laurinate de lithium soit soluble seulement dans l'eau bouillante, il peut se dissoudre un peu, en présence de petites quantités d'oléate de lithium.

3° Si une dissolution aqueuse de sels de lithium d'acides gras solides n'est pas limpide après ébullition, cela indique qu'on se trouve en présence d'acides myristique, palmitique et stéarique.

4° Si dans la même solution aqueuse, bouillie et filtrée, se forme un précipité par refroidissement, il y a certainement de l'acide laurique.

5° Tout ce qui est sur le filtre est traité par l'alcool à 50 % à l'ébullition et filtré ; si le filtrat précipite par addition d'eau il y a certainement de l'acide myristique.

Ces réactions qualitatives sont observables constamment et nous croyons qu'elles pourront servir à identifier sûrement les acides gras présents, sauf dans le cas où ceux-ci seraient en très petites quantités. Ceci tient à ce que ces réactions basées

seulement sur les différences de solubilité sont moins sensibles que celles qui donnent des précipités formés de corps nouveaux.

Il n'y a aucun intérêt pratique à déceler la présence des acides laurique et myristique quand leur pourcentage est inférieur à 20 ou 30 %.

CONCLUSIONS

Notre travail est presque terminé ; nous pensons que la description des méthodes est suffisamment claire pour que la reproduction de chaque expérience soit facile.

Le but de nos recherches a été spécialement de pouvoir isoler les acides liquides des solides, et de séparer complètement l'acide oléique des acides laurique et myristique. Cette séparation était obtenue seulement par la méthode aux sels de plomb ; nous avons essayé d'y ajouter un autre procédé qui puisse servir en quelque sorte de contrôle.

Nous nous sommes aussi occupé du fractionnement des acides gras solides, question sur laquelle les traités de chimie sont peu explicites. Ce dernier problème a moins d'importance pratique que celui de la séparation des acides liquides d'avec les solides ; il est purement scientifique, du moins actuellement.

La difficulté de séparer ces produits a constitué pour nous le principal attrait du problème ; et ceci nous a amené à établir la constitution chimique de l'huile de laurier.

Telle est, brièvement résumée, la modeste contribution à la chimie des corps gras, que nous nous permettons de soumettre à la bienveillance d'un jugement supérieur.

Guido TACCHINI.

Fait au Laboratoire de Chimie technologique « Huiles et Graisses », annexe de l'Institut Technique supérieur royal, Université de Milan. 1918-1919.

Adresse : G. Tacchini, via Lamarmora, 22, Milan.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Distillation des mélanges.

Besançon, le 8 janvier 1920.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

E. FOURNIER.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 9 janvier 1920.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

ALENGRY.